

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03 / 08591



REC'D 01 DEC 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 35 968.7

Anmeldetag: 6. August 2002

Anmelder/Inhaber: Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden/DE

Bezeichnung: Carvonacetale als Aromastoffe

IPC: A 23 L, C 07 C, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Sl e

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Stramine

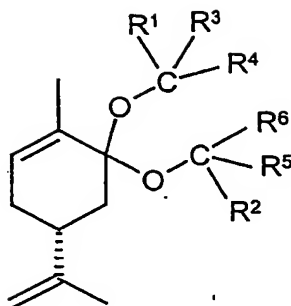
Carvonacetale als Aromastoffe

Die Erfindung betrifft (-)-Carvonacetale der allgemeinen Formel (I) und ihre Verwendung als Aromastoffe. Weiterhin betrifft die Erfindung Aroma- und Geschmackstoffkompositionen sowie Produkte enthaltend die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale, die Verwendung der Aroma- und Geschmackstoffkompositionen zur Aromatisierung von Produkten und ein Verfahren zur Aromatisierung von Produkten mit Aroma- und Geschmackstoff-kompositionen, welche die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthalten.

(-)-Carvon, das im Krauseminzöl natürlich vorkommt, ist ein wertvoller Aromastoff mit einem einmalig typischen warmen, süßen, frisch minzig-würzigen Geschmack. Wie auch das Krauseminzöl wird (-)-Carvon hauptsächlich zur Aromatisierung von Nahrungs- und Genußmitteln, von kosmetischen Produkten und pharmazeutischen Präparaten eingesetzt. Hauptsächlich wird es zur Aromatisierung von Kaugummis und Mundpflegeprodukten verwendet. In den meisten Anwendungsbereichen ist das (-)-Carvon ausreichend stabil, beim Einsatz in Produkten und Zubereitungen mit einem höheren pH-Wert ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, da sich das (-)-Carvon unter diesen basischen Bedingungen chemisch und sensorisch verändert. Produkte und Zubereitungen, die einen höheren pH-Wert aufweisen, sind z.B. Zahnpasten oder andere Zahnpflegeprodukte auf Carbonat-Basis, die Calciumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder ähnliche alkalisch reagierende Stoffe enthalten.

Es besteht daher Bedarf an Aromastoffen mit einer typischen Krauseminznote, die in Medien, in denen Carvon sich chemisch und/oder sensorisch verändert, z.B. in alkalisch reagierenden Zahnpflegeprodukten, stabil sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von (-)-Carvonacetalen der allgemeinen Formel (I),



(I)

als Aromastoffe,

5

worin

R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten;

10

oder wahlweise

R^4 und R^6 zusammen eine Kohlenstoffeinfachbindung oder eine Gruppe $-(CR^7R^8)_x-$ bedeuten, worin

15

x die Werte 1 oder 2 annehmen kann und

R^7 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen erzeugen einen starken und typischen Krauseminzgeschmack. Dieser Befund ist umso überraschender, da allgemein bekannt ist, dass bei Acetalisierungen von Carbonylverbindungen der sensorische Charakter sich verändert und die sensorische Intensität abnimmt. Überraschend ist auch, dass die Acetale der allgemeinen Formel (I) einen starken und typischen Geschmackseindruck

25

ergeben, obwohl ihr Geruch nur wenig ausgeprägt und eher untypisch zu nennen ist.

Die erfindungsgemäßen Acetale sind daher in hervorragendem Maße geeignet, um als Aromastoffe mit Krauseminzgeschmack in der Herstellung von Aroma- und Geschmackstoffkompositionen eingesetzt zu werden. Aromakompositionen bestehen ausschließ-
5 l i c h aus flüchtigen geschmackserzeugenden Stoffen, während Geschmackstoffkompositionen auch nichtflüchtige Stoffe enthalten können, die z.B. süße, saure, bittere, scharfe und kühlende Geschmackseindrücke erzeugen.

10 Aroma- und Geschmackstoffkompositionen, die (-)-Carvonacetale der allgemeinen Formel (I) enthalten, können z. B. für die Aromatisierung von Nahrungs- und Genußmitteln, von Körperpflegeprodukten oder von pharmazeutischen Präparaten eingesetzt werden.

15 Nahrungs- und Genußmittel können Süßwaren wie Lutschnbonbons, Kaugummi, Erfrischungsdragees, Komprimat und Hartkaramellen sein.

Körperpflegeprodukte können Mundpflegeprodukte wie Zahnpasten, Zahngel, Zahncremes, Zahnpflegekaugummi und Mundwässer sein. Bevorzugt ist die Verwendung in Mundpflegeprodukten mit einem frischen, minzigen und kühlenden Geschmack.

20 Pharmazeutische Produkte können Lutschtabletten, Halbpastillen oder Kautabletten sein. Wegen der guten Alkalistabilität eignen sich Aromakompositionen mit den erfindungsgemäßen Acetalen besonders für die Aromatisierung von Antacida.

25 Besonders bevorzugt ist die Aromatisierung von alkalisch reagierenden Mitteln, Produkten, Zubereitungen und Medien mit einem pH-Wert größer oder gleich 7,5, insbesondere von solchen mit einem pH-Wert zwischen 8-10, wie z.B. von Zahnpasten auf Carbonatbasis.

30 Die Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Formel (I) können Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, iso-Butyl- oder tert.-

Butylgruppen sein. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder iso-Propylgruppen, ganz besonders bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl.

- 5 Bevorzugt ist die Verwendung von Carvonacetalen der Formel (I), worin R^1 bis R^6 ein Wasserstoffatom oder R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und die Reste R^3 bis R^6 ein Wasserstoffatom bedeuten oder R^4 und R^6 zusammen eine Kohlenstoffeinfachbindung darstellen und R^1 , R^2 , R^3 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

- 10 Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von (-)-Carvondimethylacetal, (-)-Carvondiethylacetal, (-)-Carvonethylenglycolacetal, (-)-Carvon-1,2-propylenglycolacetal, (-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal und (-)-Carvon-2,3-butylenglycolacetal.

15

Die erfindungsgemäßen Acetale der Formel (I) können in allen diastereomeren und enantiomeren Formen oder deren Gemische vorliegen und verwendet werden.

20

Die Verbindungen (-)-Carvondimethylacetal, (-)-Carvondiethylacetal und (-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal sind neu.

25

In Nihon Yukagakkaishi 45, 865-870 (1996) sind die Synthese und die sensorischen Eigenschaften von Acetalen beschrieben. Unter den synthetisierten Verbindungen ist auch das (+)-Carvonethylenglycolacetal, dessen sensorische Eigenschaften jedoch nicht beschrieben werden.

30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Acetale kann auf an sich bekannte Art und Weise erfolgen. Zur Herstellung der acyclischen Acetale wird (-)-Carvon mit Alkanolen in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie z.B. der entsprechenden Orthoameisensäureester der verwendeten Alkanole, umgesetzt, wie

beispielsweise in Acta Chem. Scand B 41, 442-447 (1987) beschrieben. Die cyclischen Acetale können durch Reaktion von (-)-Carvon mit Diolen unter azeotroper Wasserabscheidung unter Katalyse von schwach sauren Katalysatoren erhalten werden (Bull. Soc. Chim. Belg. 102, 79-87 (1993)).

5

Zur Aromatisierung von Produkten können die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale in reiner Form verwendet, miteinander oder aber in einer besonders bevorzugten Form mit anderen Aroma- oder Geschmackstoffen zu Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen kombiniert werden.

10

Als Aromastoffe eignen sich sowohl komplexe natürliche Rohstoffe wie aus Pflanzen gewonnene Extrakte und etherische Öle, bzw. daraus gewonnene Fraktionen und einheitliche Stoffe, als auch einheitliche synthetisch oder biotechnologisch gewonnene Aromastoffe.

15

Beispiele für natürliche Rohstoffe sind z.B.:

20

Pfefferminzöle, Krauseminzöle, Mentha-Arvensis-Öle, Anisöle, Nelkenöle, Citrusöle, Zimtrindenöle, Wintergrünöle, Cassiaöle, Davanaöle, Fichtennadelöle, Eucalyptusöle, Fenchelöle, Galbanumöle, Ingweröle, Kamillenöle, Kümmelöle, Rosenöle, Geraniumöle, Salbeiöle, Scharfgarbenöle, Sternanisöle, Thymianöle, Wacholderbeeröle, Rosmarinöle, Angelikawurzelöle und die Fraktionen dieser Öle.

Beispiele für einheitliche Aromastoffe sind z.B.:

25

30

Anethol, Menthol, Menthon, Isomenthon, Menthylacetat, Menthofuran, Menthylmethylether, Mintlacton, Eucalyptol, Limonen, Eugenol, Pinen, Sabinenhydrat, 3-Octanol, Carvon, gamma-Octalacton, gamma-Nonalacton, Germacren-D, Viridiflorol, 1,3E,5Z-Undecatrien, Isopulegol, Piperiton, 2-Butanon, Ethylformiat, 3-Octylacetat, Isoamylisovalerianat, Hexanol, Hexanal, cis-3-Hexenol, Linalool, alpha-Terpineol, cis und trans Carvylacetat, p-Cymol, Thymol, 4,8-

Dimethyl-3,7-nonadien-2-on, Damascenon, Damascone, Rosenoxid, Dimethylsulfid, Fenchol, Acetaldehyddiethylacetal, cis-4-Heptenal, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, cis-Jasmon, Anisaldehyd, Methylsalicylat, Myrtenylacetat, 8-Ocimenylacetat, 2-Phenylethylalkohol, 2-Phenylethylisobutyrat, 2-Phenylethylisovalerat, Zimtaldehyd, Geraniol, Nerol, 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxan, 2,2,5,5-Trimethyl-1,3-dioxan, 2,5,5-Trimethyl-2-isopropyl-1,3-dioxan und 2,5-Dimethyl-2-isopropyl-1,3-dioxan.

Bei chiralen Verbindungen können die genannten Aromastoffe als Racemat oder als einzelnes Enantiomer oder als enantiomerenangereichertes Gemisch vorliegen.

Beispiele für weitere Geschmackstoffe, die vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetalen kombiniert werden können, sind z.B. Stoffe mit einer physiologischen Kühlwirkung, d.h. Stoffe, die in den Schleimhäuten eine Kälteempfindung hervorrufen. Solche Kühlwirkstoffe sind z.B. 1-Menthol, 1-Isopulegol, Menthonglycerinacetal, Menthylactat, substituierte Menthyl-3-carbonsäureamide (z.B. Menthyl-3-carbonsäure-N-ethylamid), 2-Isopropyl-N,2,3-trimethylbutanamid, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 3-Menthoxyl-1,2-propandiol, 3-Menthoxyl-2-methyl-1,2-propandiol, 2-Menthoxylethanol, 2-Menthoxypropanol, 3-Menthoxypropanol, 4-Menthoxybutanol, 2-Hydroxyethylmenthylcarbonat, 2-Hydroxypropylmenthylcarbonat, Glycerinmenthylcarbonat, N-Acetyl-glycinmenthylester, Menthylhydroxycarbonsäureester (z.B. Menthyl-3-hydroxybutyrat), Menthyl-3,8-diol, Menthyl-2-methoxyacetat, Menthyl-2-(2-methoxyethoxy)acetat, Menthylmonosuccinat, 2-Mercaptocyclodecanon, Menthyl-2-pyrrolidin-5-oncarboxylat.

Vorteilhaft ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale in Verbindung mit anderen Stoffen, die einen scharfen Geschmack oder eine Wärme- oder Hitzeempfindung auf Haut und Schleimhäuten oder ein Prickel-, bzw. Kribbelgefühl im Mund- und Rachenraum hervorrufen, wie z.B. Paprikapulver, Chili-Pfeffer-Pulver, Extrakte aus Paprika, Extrakte aus Pfeffer, Extrakte aus Chili-

Pfeffer, Extrakte aus Ingwerwurzeln, Extrakte aus Paradieskörnern (*Aframomum melegueta*), Extrakte aus Parakresse (*Jambu-Oleoresin*; *Spilanthes acmella*, bzw. *Spilanthes oleracea*), Extrakte aus Japanischem Pfeffer (*Zanthoxylum piperitum*), Extrakte aus *Kaempferia galanga*, Extrakte aus *Alpinia galanga*, Extrakte aus Wasserpfeffer (*Polygonium hydropiper*), Capsaicin, Dihydrocapsaicin, Gingerol, Paradol, Shogaol, Piperin, Saanshool-I, Saanshool-II, Sanshoamid, Spilanthol, Carbonsäure-N-Vanillylamide, insbesondere Nonansäure-N-vanillylamid, 2-Nonensäureamide, insbesondere 2-Nonensäure-N-isobutylamid, 2-Nonensäure-N-4-hydroxy-3-methoxyphenylamid, Alkylether von 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, insbesondere 4-Hydroxy-3-methoxybenzyl-n-butylether, Alkylether von 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, Alkylether von 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, Alkylether von 3-Ethoxy-4-hydroxybenzylalkohol, Alkylether von 3,4-Methyldioxybenzylalkohol, Acetale von Vanillin, Acetale von Ethylvanillin, Acetale von Isovanillin, (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)essigsäureamide, insbesondere (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)essigsäure-N-n-octylamid, Allylisothiocyanat, Nicotinaldehyd, Methylnicotinat, Propylnicotinat, 2-Butoxyethylnicotinat, Benzylnicotinat, 1-Acetoxychavicol.

Die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale können in den Aroma- bzw. Geschmackstoffkompositionen zu einem Anteil von 0,1 bis 99 Gew.-% vorliegen. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt von 5 bis 40 Gew.-%. In entsprechenden Fertigprodukten können diese Aroma- und Geschmackstoffkompositionen zu 0,00001 bis 50 Gew.-% enthalten sein, bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 0,001 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt von 0,01 bis 5 Gew.-%.

Die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen können in reiner Form, als Lösungen oder auch in besonders zubereiteter Form verwendet und in gebrauchsfertige Produkte eingearbeitet werden.

Als Lösungsmittel eignen sich z.B. Ethylalkohol, 1,2-Propylenglycol, Triacetin, Benzylalkohol und fette Öle wie z.B. Kokosöl oder Sonnenblumenöl.

5 Die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen können auch Zusatz- und Hilfsstoffe wie z.B. Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Antioxidantien, Fließ- und Verdickungsmittel enthalten.

10 In besonderen zubereiteten Formen können die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen an einen Träger gebunden, sprühgetrocknet oder auch verkapselt vorliegen.

Geeignete Träger für die gebundene Form können beispielsweise Kochsalz, Zucker, Stärken oder Zuckerschmelzen sein.

15

Die sprühgetrocknete Form wird üblicherweise aus den flüssigen Kompositionen hergestellt, indem man eine Emulsion unter Zugabe von bestimmten Mengen eines Trägerstoffs, vorzugsweise Biopolymere wie Stärke, modifizierte Stärken, Maltodextrine und Gummi Arabicum, herstellt. Diese Emulsion wird in
20 Sprühtrocknern durch Feinstverteilung bei gleichzeitiger Temperaturanwendung getrocknet. Es resultiert ein Pulver mit der gewünschten Beladung an flüssiger Aroma- oder Geschmackstoffkomposition.

Die verkapselte Form wird üblicherweise ebenfalls aus den flüssigen Kompositionen durch Zugabe eines Trägerstoffs hergestellt. Es gibt verschiedene Technologien, mit denen Kapseln hergestellt werden können. Die gängigsten sind die Extrusion, die
25 Sprühgranulation und die Coazervation. Die Partikelgrößen reichen üblicherweise von 10 µm bis 5 mm. Die gängigsten Kapselmaterialien sind verschiedene Stärken, Maltodextrin und Gelatine. In diesen Kapseln sind die flüssigen oder festen Aroma-
30 oder Geschmackstoffkompositionen eingeschlossen und können durch verschiedene

Mechanismen wie Wärmeanwendung, pH-Verschiebung oder Kaudruck freigesetzt werden.

5 Die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale eignen sich zur Herstellung von Aroma- oder Geschmacksstoffkompositionen der unterschiedlichsten Geschmacksrichtungen.

10 Besonders sind die (-)-Carvonacetale für die Verwendung in Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen mit einem frischen, minzigen und kühlenden Geschmack geeignet. Diese frischen, minzigen und kühlenden Geschmacksstoffkompositionen sind im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetalen bevorzugt eine Komponente aus der Gruppe umfassend Pfefferminzöle, Mentha-arvensis-Öle, Krauseminzöle, Eucalyptusöle, 1,8-Cineol (Eucalyptol), Menthol, Menthylmethylether und Substanzen mit physiologischer Kühlwirkung enthalten.

15 Die Gehalte der einzelnen Kompositionsbestandteile der Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen mit Minzegeschmack können dabei im allgemeinen zwischen 0,1 und 99,9 Gew.-% variieren.

20 Bevorzugt verwendet werden Minz-Kompositionen enthaltend 0,5 bis 30 Gew.-% der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale und eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend Menthol, Menthon, Pfefferminz- bzw. Mentha-arvensis-Öle, Krauseminzöle, Eucalyptol, bzw. Eucalyptol-haltigen Eucalyptusöle, und Stoffe mit physiologischer Kühlwirkung.

25 Menthol kann dabei in einer Konzentration von 1 bis 90 Gew.-%, Menthon in einer Konzentration von 1 bis 70 Gew.-%, Gew.-% Pfefferminz-, bzw. Mentha-arvensis-Öle in einer Konzentration von 1 bis 90 Gew.-%, Krauseminzöle in einer Konzentration von 1 bis 90 Gew.-%, Eucalyptol, bzw. Eucalyptol-haltigen
30 Eucalyptusöle in einer Konzentration von 1 bis 90 Gew.-%, und Stoffe mit

physiologischer Kühlwirkung in einer Konzentration von 0,5 bis 90 Gew.-% enthalten sein.

5 Besonders bevorzugt verwendet werden Minz-Kompositionen enthaltend 1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale und mindestens zwei Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der Komponenten Menthol, Menthon, Pfefferminz-, bzw. Mentha-arvensis-Öle, Krauseminzöle, Eucalyptol bzw. Eucalyptol-haltige Eucalyptusöle und Stoffe mit physiologischer Kühlwirkung.

10 Menthol kann dabei in einer Konzentration von 20 bis 60 Gew.-%, Menthon in einer Konzentration von 5 bis 30 Gew.-%, Pfefferminz- bzw. Mentha-arvensis-Öle in einer Konzentration von 5 bis 60 Gew.-%, Krauseminzöle in einer Konzentration von 5 bis 60 Gew.-%, Eucalyptol bzw. Eucalyptol-haltige Eucalyptusöle in einer Konzentration von 2 bis 50 Gew.-% und Stoffe mit physiologischer Kühlwirkung in
15 einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-% enthalten sein.

Stoffe mit physiologischer Kühlwirkung können die oben beschriebenen sein, wobei sie einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können. Vorteilhafte Gemische von
20 Stoffen mit physiologischer Kühlwirkung enthalten mindestens eine Komponente, bevorzugt mindestens zwei Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe der folgenden Stoffe: Menthonglycerinacetal, Menthyllactat, substituierte Menthyl-3-carbonsäureamide (z.B. Menthyl-3-carbonsäure-N-ethylamid), 2-Hydroxyethylmenthylcarbonat und 2-Hydroxypropylmenthylcarbonat.

25 In diesen Gemischen von Stoffen mit physiologischer Kühlwirkung sind die einzelnen Komponenten bevorzugt in folgenden Konzentrationen enthalten: Menthonglycerinacetal zu 1 bis 99 Gew.-%, Menthyllactat zu 1 bis 99 Gew.-%, Menthyl-3-carbonsäure-N-ethylamid zu 1 bis 99 Gew.-%, 2-Hydroxyethylmenthylcarbonat zu 1 bis 99 Gew.-% und 2-Hydroxypropylmenthylcarbonat zu 1 bis 99
30 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind folgende Konzentrationen: Menthonglycerinacetal zu 1 bis 70 Gew.-%, Menthylactat zu 1 bis 70 Gew.-%, Menthyl-3-carbonsäure-N-ethylamid zu 1 bis 70 Gew.-%, 2-Hydroxyethylmenthylcarbonat zu 1 bis 70 Gew.-% und 2-Hydroxypropylmenthylcarbonat zu 1 bis 70 Gew.-%.

5

Durch Zusatz weiterer Aromastoffe, z.B. vom Typ süß, süß-aromatisch, frisch, fruchtig oder gegebenenfalls auch von weiteren Geschmacksrichtungen, können diese Minz-Kompositionen geschmacklich modifiziert werden, wobei der Gewichtsanteil der zugesetzten Aromastoffe im allgemeinen 0,001 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil der Minz- und Kühlwirkstoffe, betragen kann. Bevorzugt ist ein Zusatz von 0,01 bis 30 Gew.-%; besonders bevorzugt ein Zusatz von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil der Minz- und Kühlwirkstoffe.

10

15. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale in derartigen Kompositionen wird im Mund- und Rachenraum ein angenehmer Krauseminzgeschmack und ein deutlicher minziger Frische-Effekt erzielt. Dabei werden die Geschmacksintensität, die Geschmacksfülle und besonders die Frische der Minz-Kompositionen erhöht und die frische kühlende Wirkung der Stoffe mit einer physiologischen Kühlwirkung verstärkt und verlängert.

20

Die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen mit Minze-Geschmack können vorteilhaft vor allem in Mundpflegemitteln, wie Zahnpasten und Mundwässern, Kaugummis, Nahrungsmitteln, wie Süßwaren und Lutschbonbons, und pharmazeutischen Präparaten eingesetzt werden.

25

Der Gehalt der die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen mit Minze-geschmack beträgt in gebrauchsfertigen Mundwässern 0,01 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 0,1 bis 0,3 Gew.-%. In Mundwasserkonzentraten liegt der Gehalt der die erfindungsgemäßen (-

30

)-Carvonacetale enthaltenden Kompositionen zwischen 0,01 und 20 Gew.-%, bevorzugt ist ein Gehalt von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt von 3 bis 5 Gew.-%. In Zahnpasten und Kaugummis werden die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Kompositionen in einer Konzentration zwischen 0,1 und 5 Gew.-% verwendet, bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 2 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 0,8 und 1,5 Gew.-%. In Lutschbonbons beträgt der Gehalt der die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Kompositionen zwischen 0,01 und 2 Gew.-%, bevorzugt ist ein Gehalt von 0,05 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%.

10

15

20

Zahnpasten, die mit den die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmacksstoffkompositionen aromatisiert werden, enthalten im allgemeinen ein abrasives System (Schleif- oder Poliermittel), wie z.B. Kieselsäure, Calciumcarbonate, Calciumphosphate, Aluminiumoxide und/oder Hydroxylapatite, oberflächenaktive Substanzen, wie z.B. Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylsarcosinat und/oder Cocamidopropylbetain, Feuchthaltemittel, wie z.B. Glycerin und/oder Sorbit, Verdickungsmittel, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Polyethylenglycole, Carrageenane und/oder Laponite®, Süßstoffe, wie z.B. Saccharin und/oder Aspartame, Stabilisatoren und aktive Wirkstoffe, wie z.B. Natriumfluorid, Natriummonofluorophosphat, Zinndifluorid, quartäre Ammoniumfluoride, Zinkcitrat, Zinksulfat, Zinnpyrophosphat, Zinndichlorid, Mischungen verschiedener Pyrophosphate, Triclosan, Cetylpyridiniumchlorid, Aluminiumlactat, Kaliumcitrat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Strontiumchlorid, Wasserstoffperoxid und/oder Natriumbicarbonat.

25

30

Kaugummis, die mit den die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmacksstoffkompositionen aromatisiert werden, bestehen im allgemeinen aus einer Kaugummibase, d.h. einer beim Kauen plastisch werdenden Kaumasse, aus Zuckern verschiedener Arten, Zuckeraustauschstoffen, Süßstoffen, Zuckeralkoholen, Feuchthaltemitteln, Verdickern, Emulgatoren und Stabilisatoren.

Bei der Anwendung von Fertigprodukten, die Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen mit den erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetalen enthalten, zeigt es sich, dass die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale, bzw. die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen sich auch besonders dafür eignen, die Atemluft zu erfrischen und schlechten Mundgeruch zu neutralisieren bzw. zu reduzieren.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale bzw. der die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen in Mundpflege-produkten, wie z. B. Mundwässern, Zahnpasten und Kaugummis führt dazu, dass unangenehme, vor allem bittere oder adstringierende Geschmackseindrücke maskiert oder neutralisiert werden, die z.B. durch Stoffe wie Triclosan, Zinkcitrat, -sulfat, Poly- und Pyrophosphaten, Bicarbonate, Strontium- und Kaliumsalze, Zinnpyrophosphat, -chlorid, Aluminiumlactat, Wasserstoffperoxid, Fluoride, Vitamine, Cetylpyridiniumchlorid sowie von Emulgatoren, wie z.B. besonders Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylsarkosinat und Cocamidopropylbetain, und Süßstoffen, wie z.B. Aspartam, Saccharin, Acesulfam-K, Sorbit, Xylit, Cyclamate (z.B. Natriumcyclamat), Sucralose, Alitam, Neotam, Thaumatin, Neohesperidin DC, Maltit, Lactit oder Kaugummi-Massen hervorgerufen werden.

Die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale bzw. die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen eignen sich besonders auch für den Einsatz in pharmazeutischen Präparaten, wie z. B. Hals- oder Hustenbonbons. Wegen ihrer ausgezeichneten Stabilität in alkalischen Medien sind sie auch hervorragend für die Aromatisierung von Antacida geeignet. Sie eignen sich ebenfalls für die Maskierung des bitteren Geschmacks von Medikamenten, die oral verabreicht werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1: (-)-Carvondimethylacetal

15 g (-)-Carvon werden bei Raumtemperatur in einer Portion zügig zu einer Mischung aus 16,1 g Trimethylorthoformiat, 20 ml Methanol und und 10 mg p-Toluolsulfonsäure gegeben. Nach 5 min Rühren werden 2 g Soda hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, die leichtflüchtigen Komponenten abgezogen, der erhaltene Rückstand in Diethylether aufgenommen und neutral gewaschen. Nach Einengen erhält man einen Rückstand der zu einem Drittel aus (-)-Carvondimethylacetal und zu zwei Dritteln aus unumgesetzten (-)-Carvon besteht. Reines (-)-Carvondimethylacetal wurde durch Rektifikation an einer Spaltrohr®-Kolonne (Fischer Technology GmbH) erhalten, Sdp. 84°C/2,6 mbar.

Massenspektrum: m/z (%) = 196 (M+, 3); 181 (13); 165 (78); 149 (21); 138 (29); 128 (43); 123 (100); 113 (38); 91 (29); 79 (16); 69 (10); 53 (14); 41 (19).

Sensorische Beurteilung: schwacher, leicht grüner Geruch, etwas schwach nach Krauseminze;
starker und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze..

Beispiel 2: (-)-Carvondiethylacetal

(-)-Carvondiethylacetal wurde analog zu (-)-Carvondimethylacetal hergestellt. Sdp. 82°C/1 mbar.

Massenspektrum: : m/z (%) = 224 (M+, 2); 209 (13); 179 (100); 156 (34); 152 (28); 137 (40); 123 (22); 109 (76); 100 (29); 91 (18); 82 (15); 67 (10); 55 (12); 43 (21).

Sensorische Beurteilung: schwacher, wenig charakteristischer Geruch;
starker und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 3: (-)-Carvonethylenglycolacetal

5 Eine Mischung aus 150 g (-)-Carvon, 124 g Ethylenglycol, 500 ml Toluol und 2 g gepulvertem Kaliumhydrogensulfat wurden solange an einem Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das (-)-Carvonethylenglycolacetal durch Fraktionierung des Rückstandes an einer Spaltrohr®-Kolonne in reiner Form erhalten. Sdp. 83°C/0,9 mbar.

10 Massenspektrum: m/z (%) = 194 (M^+ , 2); 179 (1); 139 (13); 126 (100); 114 (5); 99 (9); 82 (21); 67 (7); 53 (7); 41 (11).

15 Sensorische Beurteilung: schwacher, etwas lösungsmittelartiger Geruch; starker und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 4: (-)-Carvon-1,2-propylenglycolacetal

20 (-)-Carvon-1,2-propylenglycolacetal wurde analog zu (-)-Carvonethylenglycolacetal aus (-)-Carvon und 1,2-Propylenglycol hergestellt. Sdp. 101°C/2 mbar.

Massenspektrum: m/z (%) = 208 (M^+ , 3); 153 (13); 140 (100); 128 (5); 95 (16); 82 (47); 67 (7); 54 (7); 41 (11).

25 Sensorische Beurteilung: schwacher, etwas lösungsmittelartiger Geruch; starker und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 5: (-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal

(-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal wurde analog zu (-)-Carvonethylenglycolacetal aus (-)-Carvon und 1,2-Butylenglycol hergestellt. Sdp. 96°C/0,3 mbar.

5

Massenspektrum: m/z (%) = 222 (M^+ , 2); 167 (7); 154 (100); 100 (28); 82 (33); 55 (32); 41 (11).

Sensorische Beurteilung: schwacher, etwas lösungsmittelartiger Geruch; kräftiger und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

10

Beispiel 6: (-)-Carvon-2,3-butylenglycolacetal

(-)-Carvon-2,3-butylenglycolacetal wurde analog zu (-)-Carvonethylenglycolacetal aus (-)-Carvon und 2,3-Butylenglycol hergestellt. Sdp. 109°C/5 mbar.

15

Massenspektrum: m/z (%) = 222 (M^+ , 1); 167 (5); 154 (100); 119 (7); 95 (7); 82 (63); 67 (5); 55 (7); 41 (8).

20

Sensorische Beurteilung: schwacher, etwas lösungsmittelartiger Geruch; deutlicher und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 7: Zahnpasta-Aroma für die Verwendung in einer Bicarbonat-Zahnpasta

25

Durch Mischen von

30 Gew.-% (-)-Carvon-1,2-propylenglycolacetal,

5 Gew.-% Anethol,

30

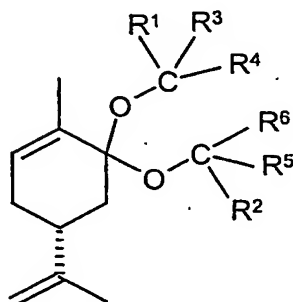
50 Gew.-% Pfefferminzöl arvensis rektifiziert und

15 Gew.-% Pfefferminzöl Willamette

5 wird ein Zahnpasta-Aroma vom Krauseminztyp hergestellt, das mit einer Konzentration von 1,2 Gew.% in eine Zahnpasta-Masse eingearbeitet wird, die zu 65 Gew.% aus Natriumbicarbonat besteht. Die Zahnpasta wurde unter Praxisbedingungen getestet und von einem sensorisch geschulten Expertenpanel bewertet. Es wurde ein schöner, kräftiger Krauseminzgeschmack festgestellt, der sich im Gegensatz zu einem entsprechenden Aroma mit (-)-Carvon bzw. (-)-Carvonhaltigem Krauseminzöl auch bei länger andauernder Lagerzeit nicht veränderte.

Patentansprüche

1. Verwendung von (-)-Carvonacetalen der allgemeinen Formel (I),



(I)

als Aromastoffe,

worin R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten;

oder wahlweise R^4 und R^6 zusammen eine Kohlenstoffeinfachbindung oder eine Gruppe $-(CR^7R^8)_x-$ bedeuten, worin x die Werte 1 oder 2 annehmen kann und R^7 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R^1 bis R^6 ein Wasserstoffatom oder R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 bis R^6 ein Wasserstoffatom bedeuten oder die Reste R^4 und R^6 zusammen eine Kohlenstoffeinfachbindung darstellen und R^1 , R^2 , R^3 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (-)-Carvondimethylacetal, (-)-Carvondiethylacetal, (-)-Carvonethylenglycolacetal, (-)-Carvon-1,2-propylenglycol-acetal, (-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal oder (-)-Carvon-2,3-butylenglycolacetal verwendet werden.
4. (-)-Carvondimethylacetal, (-)-Carvondiethylacetal und (-)-Carvon-1,2-butylenglycol-acetal.
5. Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen enthaltend (-)-Carvonacetale der Formel (I) aus Anspruch 1.
6. Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Gehalt an (-)-Carvonacetalen der Formel (I) von 0,5 bis 60 Gew.% aufweisen.
7. Nahrungs- und Genußmittel, Körperpflegeprodukte und pharmazeutische Präparate enthaltend (-)-Carvonacetale der Formel (I) aus Anspruch 1.
8. Körperpflegeprodukte nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Mundpflegeprodukte, insbesondere Zahnpasten, Zahngel, Zahncremes, Zahnpflege-kaugummi und Mundwässer, handelt.
9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen pH-Wert von größer oder gleich 7,5 aufweisen.
10. Verfahren zur Aromatisierung von Nahrungs- und Genußmitteln, von Körperpflegeprodukten oder pharmazeutischen Präparaten, dadurch gekennzeichnet, dass Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen gemäß Anspruch 5 oder 6 eingearbeitet werden.

11. Verwendung von Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen gemäß Anspruch 5 oder 6 zur Aromatisierung von Nahrungs- und Genußmitteln, von Körperpflegeprodukten oder pharmazeutischen Präparaten.

Carvonacetale als Aromastoffe

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft (-)-Carvonacetale und ihre Verwendung als Aromastoffe. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Acetale zur Aromatisierung von Mundhygieneprodukten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.